Aus dem mineralogischen Institut der Universität Breslau.

Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät der kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Kurt Blaß
aus Freiburg, Schles.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1910

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät der königl. Universität Breslau.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hintze.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XLVIII. Bd., Heft 1.

Meinen lieben Eltern!

Das Material zur vorliegenden Arbeit wurde bei chemischen Untersuchungen der Herren: Prof. Dr. J. Gadamer in Breslau, Prof. Dr. F. W. Semmler in Berlin, Prof. Dr. A. Rosenheim in Berlin und Dr. phil. H. Remmler in Breslau gewonnen und zur krystallographisch-optischen Untersuchung Herrn Prof. Dr. C. Hintze in Breslau übergeben. Dieser hatte die Güte, mir die Bearbeitung der betreffenden Präparate zu überlassen. Die Resultate der im mineralogischen Institute der Universität Breslau ausgeführten Untersuchungen werden im Folgenden mitgeteilt.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen sind folgende:

I. Präparate von A. Rosenheim.

Complexe Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns:

1) Kaliummolybdänhexarhodanat.
2) Ammoniummolybdänhexarhodanat.
3) Natriummolybdänhexarhodanat.

Complexe Rhodanide des dreiwertigen Chroms:

4) Kaliumchromidhexarhodanat.
5) Ammoniumchromidhexarhodanat.
6) Natriumchromidhexarhodanat.

II. Präparate von J. Gadamer.

7) Corydin.
8) Bulbocapnin.
9) Bulbocapninmonomethyläther (Methylbulbocapnin).
10) Monobenzoylbulbocapnin.

11) Ephedrin-Phenylthioharnstoff.
12) Pseudoephedrin-Phenylthioharnstoff.

III. Präparate von F. W. Semmler.

13) Patschoulialkohol.
14) Cedernkampfer oder Cedrol.
15) Cypressenkampfer.
16) Guajol oder Champacol.
17) Benzoyleugenol.
18) Acet-Isoeugenol.
19) Iso-Apiol oder Isapiol.
20) Menthylbenzoat.
21) Guajol-Glycerin.

IV. Präparat von H. Remmler.

22) α'-Methyl-α-Aethylolpiperidin.

Complexe Rhodanide des dreiwertigen Molybdäns.

Bei Gegenwart von Alkalirhodanid geben stark salzsaure Lösungen von Molybdänsäure nach den Angaben von Sand und Burger (Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 1506) elektrolytisch reduciert tiefrote Lösungen, aus den bei Zusatz von Alkalirhodaniden und weiterer Elektroreduction sich die vorliegenden Salze ausscheiden (Privatmitteilung).

1. Kaliummolybdänhexarhodanat $K_3Mo(SCN)_6.4H_2O$.

Das vorliegende Salz, hergestellt von J. Sand und J. Maas (Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 3372), war bereits Gegenstand der Bestimmung durch Herrn Dr. H. Steinmetz, München (Zeitschr. f. Kr. 1909, **46**, 378). Die Resultate sind in den Hauptpunkten mit den meinigen übereinstimmend.

Krystallform: Pseudohexagonal.

Axenverhältnis:

Blaß: $a : c = 1 : 0{,}67197$, Steinmetz: $a : c = 1 : 0{,}6749$.

Beobachtete Formen: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$, $c\{0001\}$.

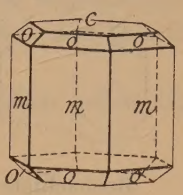
Winkeltabelle.

	Blaß.		Steinmetz.	
	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	—	*35° 42′	—	*35° 48′
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	52° 11½′	52 8	—	—
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	—	—	37° 35′	37 46

Die bis zu 5 mm großen Krystalle, die den typischen Habitus des hexagonalen Systems zeigen, sind säulig nach der c-Axe gestreckt bei

vorherrschendem $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$. Die Farbe ist wie die aller Molybdänsalze zunächst goldgelb, verliert sich jedoch beim Liegen an der Luft und geht in ein Braun- bis Schmutziggelb über. Der fettige Glanz erschwerte die Bestimmung der Constanten, so daß eine große Zahl von Messungen ausgeführt werden mußte. Härte etwa 5. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{0001\}$.

Fig. 1.



Eine zur Hauptaxe senkrecht geschliffene Platte zwischen gekreuzte Nicols gebracht, hellt das Gesichtsfeld auf, ein Umstand, der die Krystalle aus dem hexagonalen Systeme verweist, trotz der geometrischen Übereinstimmung. Ein Axenbild war nicht zu bemerken.

2. Ammoniummolybdänhexarhodanat $(NH_4)_3Mo(SCN)_6.4H_2O$.

Untersuchungen dieses Salzes liegen ebenfalls von Steinmetz vor (Zeitschr. f. Kr. 1909, **46**, 377) (s. auch ebenda Figur).

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: Blaß: $a:b:c = 0{,}60721 : 1 : 0{,}88406.$

Steinmetz: $a:b:c = 0{,}6134 : 1 : 0{,}8943.$

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$. Zwillinge nach $\{021\}$.

Winkeltabelle.

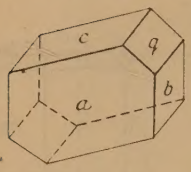
	Blaß.		Steinmetz.	
	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:
$c : o = (001) : (111) =$	—	*59°35′	—	*59°40′
$c : d = (001) : (101)$	—	*55 31	55°31½′	55 34
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	95°14′	95 5	—	*94 42
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	53 11	53 17	53 41½	53 39
$c : \underline{c} = (001) : (\underline{001})$	58 59	58 53	58 25	58 27

Die schmutzig gelbbraunen, meist nur skelettartig ausgebildeten Krystalle erweisen sich in der Mehrzahl als Zwillinge nach einer Fläche des Domas $\{021\}$, das als selbständige Form nicht beobachtet werden konnte, und sind nach dieser Ebene ausgedehnt, wobei $\{001\}$ und $\{101\}$ gegen $\{111\}$ stark zurücktreten. Häufig fehlt $\{101\}$ überhaupt, wobei sich sodann die spiegelbildlich entsprechenden Pyramidenflächen so bedeutend ausdehnen, daß die von den anderen Paaren der Pyramidenflächen gebildeten Winkel überdeckt werden.

Eine optische Untersuchung machte die Beschaffenheit des Materials unmöglich.

3. **Natriummolybdänhexarhodanat** $Na_3Mo(SCN)_6 . 12H_2O$.

Fig. 2.



Krystallform: Triklin.

Axenverhältnis: $b : c = 1 : 0{,}98114$.

Die Winkel der Axen und Axenebenen sind oben rechts vorn.

$\alpha = 72^0 46'$; $A = 79^0 20'$
$\beta = 107\ 12$; $B = 101\ 56$
$\gamma = 115\ 47$; $C = 112\ 20$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$c : a = (001) : (100)$	—	*78° 4′
$c : b = (001) : (010)$	—	*100 40
$a : b = (100) : (010)$	—	*67 40
$c : q = (001) : (011)$	51°43′	51 45
$b : q = (010) : (011)$	—	*48 57
$q : a = (011) : (100)$	62 0 appr.	62 26

Die im frischen Zustande honiggelben, goldglänzenden Krystalle sind tafelig nach {100} ausgedehnt und bilden äußerst dünne Blättchen und Schuppen ohne scharfe Ausbildung der begrenzenden Formen {001} und {010}. Das Brachydoma {011} konnte ich nur an einem einzigen Krystalle als eindeutige Signale gebende Fläche beobachten. Die Krystalle, die sich meistens mit der Fläche {100} übereinander lagern, zeigen keine bestimmte Spaltbarkeit.

Die optische Untersuchung mußte sich darauf beschränken, die Auslöschungsrichtung auf {100} zu bestimmen. Sie bildet mit der fast zu einer Geraden verkürzten Basis im stumpfen Winkel α nach oben die Winkel für

Li	*Na*	*Tl*
23°	24°15′	22°15′

Der Austritt einer optischen Axe konnte nicht beobachtet werden.

Complexe Rhodanide des dreiwertigen Chroms.

Durch Zusatz von Alkalirhodanid zu Chromchloridlösung, Ausschütteln mit Aethylacetat und Umkrystallisieren des nach Abdestillieren des Aethylacetat verbleibenden Rückstandes aus Wasser erhielt A. Rosenheim stets nur die von Roesler (Liebigs Ann. d. Chem. 1866, **141**) beschriebenen Salze (Privatmitteilung).

4. Kaliumchromidhexarhodanat $K_3Cr(SCN)_6 . 4H_2O$.

Die Krystalle dieses Salzes wurden im Jahre 1866 von Herrn Prof. Voit in Karlsruhe (Liebigs Ann. d. Chem. **141**, 185) als »quadratisch« bestimmt, wobei er allerdings betont, daß die Krystalle »für Bestimmungen mit dem Reflexionsgoniometer nicht besonders geeignet sind«. Das Material hatte ihm Herr Dr. Roesler aus Warschau geliefert.

Die Ergebnisse meiner Messungen sind von den seinen vollständig abweichend und folgende:

Krystallform: Pseudohexagonal.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 0{,}67934$.

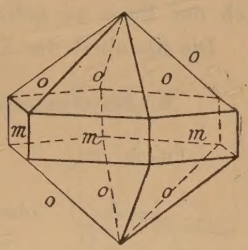
Beobachtete Formen: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1) =$	—	*35°57′
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	51°53′	51 58

Die kleinen, kugeligen Krystalle zeigen typisch hexagonalen Habitus durch fast stets gleich große Ausbildung der Flächen von $\{10\bar{1}1\}$, gegen die $\{10\bar{1}0\}$ zurücktritt. Der matte fettige Glanz der dunkelroten Individuen ließ die Reflexe stark ineinander verlaufen, so daß eine große Zahl von Messungen vorgenommen werden mußte, um obige Genauigkeit zu erzielen. Unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{0001\}$. Härte groß, etwa 7.

Fig. 3.



Ein Spaltungsplättchen nach $\{0001\}$ zeigte zwischen gekreuzten Nicols dieselbe Erscheinung wie das entsprechende Molybdänsalz, nämlich Aufhellung des Gesichtsfeldes ohne Änderung der Intensität beim Drehen. Es ist demnach die Hauptaxe nicht Axe der Isotropie. Ein Axenbild war nicht zu beobachten.

5. Ammoniumchromidhexarhodanat $(NH_4)_3Cr(SCN)_6 . 4H_2O$.

Wie das vorhergehende Salz wurde auch dieses von Voit untersucht und mit jenem als isomorph erklärt (Liebigs Ann. d. Chem. 1866, **141**, 185). Aber auch hier ergeben meine Bestimmungen ein vollständig anderes Resultat. Da mir eine Nachprüfung seines Materials natürlich nicht möglich war, so kann ich eine Erklärung für die so grundverschiedenen Messungen nur in der eventuellen Verschiedenheit der Auskrystallisationsweisen der Salze finden.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}61109 : 1 : 0{,}87651$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$. Zwillinge nach $\{021\}$.

Winkeltabelle.

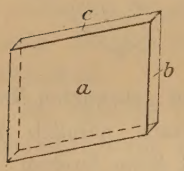
		Berechnet:	Gemessen:
$c : d$	$= (001) : (101) =$	—	*55° 7′
$c : o$	$= (001) : (111)$	—	*59 15
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	$53°16\frac{1}{2}'$	53 20
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11)$	$94\ 20\frac{1}{2}$	94 15
$o : d$	$= (111) : (101)$	26 37	26 41
$o : o$	$= (111) : (11\bar{1})$	61 30	61 35
$c : \underline{c}$	$= (001) : (\underline{001})$	59 24	59 30

Die im durchfallenden Lichte rubinrot gefärbten kleinen Krystalle gleichen in ihrem Habitus fast ganz denen der Molybdänverbindung. Nur sehr selten treten einfache Individuen auf, die sich äußerst verzerrt darbieten. Bei weitem am häufigsten ist Zwillingsbildung nach einem Brachydoma von doppelter Höhe, wobei sich die einzelnen Flächen ziemlich das Gleichgewicht halten. Nur skelettartige Ausbildung zeigte sich stets beim Ausscheiden aus der Mutterlauge an den Wänden des Gefäßes. Eine Spaltbarkeit scheint nach der Basis zu gehen. Die Härte ist etwa 7.

Die Kleinheit der Krystalle gestattete eine optische Untersuchung nicht.

6. Natriumchromidhexarhodanat $Na_3Cr(SCN)_6 . 12H_2O$.

Fig. 4.



Krystallform: Triklin.

Die Winkel der Axen und der Axenebenen sind oben rechts vorn.

$\alpha =$	74° 1′	$A =$	80° 5′
$\beta =$	107 44	$B =$	102 19
$\gamma =$	114 46	$C =$	111 30

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle.

		Berechnet:	Gemessen:
$c : a$	$= (001) : (100) =$	—	*77°41′
$c : b$	$= (001) : (010)$	—	*99 55
$a : b$	$= (100) : (010)$	—	*68 30

Fast ausschließlich nur als dünne rote Blättchen tafelig nach $\{100\}$ entwickelt, mit selten deutlich ausgebildeten und unverletzten Begrenzungsflächen. Die optischen Axen konnten nicht beobachtet werden. Eine Auslöschungsrichtung bildet im stumpfen Winkel α mit der verticalen Axe nach rechts die Winkel:

Li	*Na*	*Tl*
62°30′	63°15′	62°

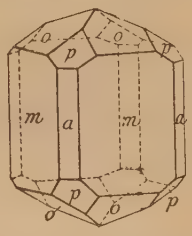
Die vorliegenden Resultate ermöglichen eine Bestätigung der Vermutungen des Herrn Prof. Dr. Rosenheim, die sich auf die rein chemische Zusammensetzung der Verbindungen stützt: Die Gruppe der Hexarhodanatosalze des Molybdäns sind nicht untereinander isomorph, ebenso wie es die der Chromhexarhodanatosalze nicht sind. Wohl aber sind die entsprechenden Salze der Molybdän- und der Chromhexarhodanate isomorph. Es hat sich ergeben, daß entgegen den Bestimmungen von Voit, die Salze derselben Reihe auch in krystallographischer Beziehung vollständig von einander verschieden sind, und daß infolgedessen, wie auch Steinmetz schreibt, eine Isomorphie der einzelnen Salze des Molybdäns wie des Chroms untereinander nicht vorzuliegen scheint. Hingegen läßt ohne Zweifel der nahe verwandte bis vollständig identische Habitus und vor allem die Winkelähnlichkeit bei den Krystallen der entsprechenden Salze beider Reihen auf Isomorphie schließen. (Man vergleiche hierzu die Tabelle, die unter A. Rosenheim in den Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2295 erschienen ist.)

---

7. Corydin $C_{21}H_{23}NO_4$ oder $C_{21}H_{25}NO_4$.

Krystalle hergestellt von J. Gadamer aus Corydalis cava (Arch. d. Pharm. 1902, **240**, 94).

Fig. 5.



Optisch activ. 0,3888 g zu 24,9446 ccm in Chloroform gelöst ergaben für α_D^{20} einen Winkel von $+6{,}37^0$, woraus sich $[\alpha]_D^0 = +204{,}35^0$ berechnet.

Krystallform: Tetragonal trapezoëdrisch.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 0{,}39896$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $p\{201\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	—	*40°10′
$o : m = (111) : (110)$	60°34′	60 33
$p : a = (201) : (100)$	51 25	51 24
$o : a = (111) : (100)$	69 40	69 43
$p : p = (201) : (021)$	52 20	52 25
$o : p = (111) : (201)$	26 34	26 34
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	121 8	121 10

Bei den bis zu 2 cm großen, vorzüglich ausgebildeten Krystallen treten {201} und {100} stark gegen die beiden anderen Formen zurück. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}, weniger deutlich eine solche nach {001}. Härte entspricht etwa der des Talkes.

Circularpolarisierend und zwar rechtsdrehend. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden drei Schliffe hergestellt, deren Dicken mit Hilfe

des Zeissschen Tiefentasters gemessen wurden. Die Beobachtung wurde mittels des Axenwinkelapparates von R. Fuess ausgeführt. Es ergaben:

Platte I. 1,122 mm dick für

Li	*Na*	*Tl*
11°30′	14°30′	16°20′,

Platte II. 0,866 mm dick für

Li	*Na*	*Tl*
9°15′	11°25′	12°30′,

Platte III. 0,7665 mm dick für

Li	*Na*	*Tl*
8°0′	10°20′	11°25′.

Aus den für die 1 mm Platte reducierten drei Werten ergibt sich folgendes Mittel des Drehungsvermögens der Normalplatte:

Li	*Na*	*Tl*
10°28′	13°9′	14°19⅓′.

Zur Bestimmung der Doppelbrechung wurde ein Prisma parallel der Hauptaxe geschliffen. Sie erwies sich jedoch als so gering, daß es nicht möglich war, die beiden Strahlen zu trennen. Ich erhielt die Brechungsquotienten für

Fig. 6.

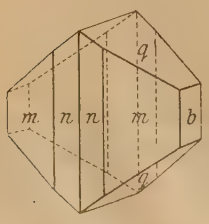
	Li	*Na*	*Tl*
zu	1,62	1,63	1,64

Ohne Anwendung der hierbei in Betracht kommenden Lösungsmittel, wie z. B. Äther, konnte ich die gezeichneten Ätzgrübchen erhalten. Die eigentümliche hakenförmige Gestalt der Grübchen und ihre Lage auf den einzelnen Flächen lassen die trapezoëdrische Hemiëdrie deutlich erkennen.

8. Bulbocapnin $C_{19}N_{19}NO_4$.

Die Krystalle sind ebenfalls von J. Gadamer aus Corydalis cava dargestellt worden (Arch. d. Pharm. 1902, **240**, 93). Schmelzp. 199°—200°.

Fig. 7.



Bulbocapnin, dargestellt von Freund und Josephi (Liebigs Ann. d. Chem. 1893, **277**, 10), war bereits Gegenstand der krystallographischen Bestimmung durch H. Traube (Zeitschr. f. Kr. 1896, **25**, 631).

Optisch activ. Nach Traube ergaben 0,6722 g der Substanz in 15 ccm Chloroform gelöst eine Rechtsdrehung von 21,25°. Hieraus ist $[\alpha]_D^{20} = +237{,}1°$.

Krystallform: Rhombisch hemiëdrisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}72520 : 1 : 0{,}71792$.

[Nach Traube: $a : b : c = 0{,}72700 : 1 : 0{,}73682$].

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle.

		Blaß.		Traube.	
		Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	—	*71°53′	—	*72° 2′
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	—	*71 21	—	*72 46
$n : n$	$= (210) : (2\bar{1}0)$	39°52′	39 51	39°57′ 8″	40 2
$n : m$	$= (210) : (110)$	16 2	16 $2\frac{1}{2}$	16 2 16	16 11
$m : q$	$= (110) : (011)$	69 59	70 5	69 42 34	69 48
$n : q$	$= (210) : (011)$	78 $32\frac{3}{4}$	78 35	—	—
$m : b$	$= (110) : (010)$	53 $31\frac{1}{2}$	53 1	63 49 30	53 45
$n : b$	$= (210) : (010)$	70 $41\frac{1}{2}$	70 6	—	—
$q : b$	$= (011) : (010)$	54 $19\frac{1}{2}$	54 25	56 37	53 35

Die grünlichen, gut ausgebildeten Krystalle sind nach der c-Axe gestreckt und erhalten durch das Vorherrschen von $\{110\}$ gegen das nur mit schmalen Flächen auftretende $\{210\}$ den typisch rhombischen Habitus. Die Längsfläche $\{010\}$ konnte ich nur bei einem einzigen Individuum beobachten. $\{011\}$ zeigte fast stets skelettartige Structur parallel den Prismenflächen $\{110\}$. Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{010\}$, geringere nach $\{001\}$. Härte liegt zwischen 3 und 4.

Die optische Axenebene ist $\{100\}$, erste Mittellinie b, die Axe der größten Elasticität. Der größte und kleinste Brechungsquotient konnte an einem natürlichen Prisma, gebildet von (110) und $(\bar{1}10)$, bestimmt werden.

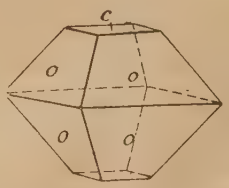
	Li	*Na*	*Tl*
γ	1,7555	1,7684	1,7828
α	1,6411	1,6519	1,6752

Aus der nicht vollsymmetrischen Gestalt der auf den Prismenflächen auftretenden Ätzfiguren, die schwach verzerrten Dreiecken ähneln, geht die Hemiëdrie hervor.

9. Bulbocapninmonomethyläther $C_{20}H_{21}NO_4$.

Krystalle hergestellt von J. Gadamer durch Einwirkung von Jodmethyl in alkoholischer Lösung oder von Diazomethan in ätherischer Lösung auf Bulbocapnin, wodurch das *H* der freien Phenol-*OH*-Gruppe dieses Alkaloides durch Methyl ersetzt wird (Privatmitteilung).

Fig. 8.



Opitisch activ. 0,7848 g der Substanz in 49,862 ccm Chloroform gelöst ergaben $\alpha_D^{20} = +7{,}78^0$, woraus sich berechnet $[\alpha]_D^{20} = +247{,}2^0$.

Krystallform: Tetragonal hemiëdrisch.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 1{,}05540$.
Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $c\{001\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*71°57′
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	67°40′	67 40

Bei den bis $1\frac{1}{2}$ cm großen gut ausgebildeten Krystallen tritt $\{001\}$ gegen $\{111\}$ zurück. Die Härte ist gering. Bruch muschelig. Erst in sehr dünnen Schichten zeigt sich eine Spaltbarkeit nach $\{110\}$.

Doppelbrechung stark und negativ. Ein senkrecht zur c-Axe geschliffenes Prisma ergab die Brechungsquotienten:

	Li	*Na*	*Tl*
ω	1,67135	1,68019	1,68902
ε	1,60859	1,62172	1,62550

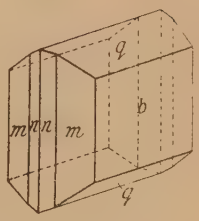
Eine senkrecht zur Axe der Isotropie geschliffene Platte zeigte bei weißem Lichte mit parallelem Strahlengange im Polarisationsinstrumente eine schwache Änderung der Farbe und zwar bei einer Rechtsdrehung des Analysators einen Übergang von blau in rot. Die Substanz würde also rechtsdrehend sein, übereinstimmend mit der Drehung im amorphen resp. gelöstem Zustande. Bei convergentem Lichte war jedoch das typische Axenbild drehender Substanzen nicht zu constatieren. Hingegen hellte bei parallelem, homogenem Natriumlichte eine solche Platte beim Einführen zwischen die gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld auf, ohne daß man jedoch eine Stelle der Dunkelheit durch Nachdrehen des Analysators wieder erreichen konnte. Diese Erscheinungen zeigten sich sowohl bei Schliffen von z. B. 0,861 mm Dicke als auch bei den äußerst dünnen von 0,1 mm. Ich vermag daher nicht eindeutig zu entscheiden, ob das vorliegende Alkaloid ein Drehungsvermögen besitzt. Ich glaube aber, daß es höchstwahrscheinlich inactiv ist, und daß man die Erscheinungen des beobachteten schwachen Farbenwechsels und der Aufhellung vielmehr den noch in der Substanz enthaltenen winzigen Spuren des starkdrehenden Corydins zuschreiben darf.

Eine einer Symmetrieebene entsprechende Fläche stand mir bei dem Material nicht mehr für Ätzversuche zur Verfügung. Auf einigen der Pyramidenflächen erhielt ich durch kurzes Liegen in stark verdünntem Alkohol dieselben Figuren, wie ich sie beim Corydin beobachten konnte, d. h. Grübchen, deren Umrisse schiefwinkelige Dreiecke darstellten, und die in den nach der Spitze der Pyramide zu liegenden Ecken vertieft waren. Auf der Mehrzahl der Flächen waren diese Grübchen in Risse parallel den Basiskanten verlängert. Diese Ätzfiguren gestatten aber wohl den Schluß auf Hemiëdrie.

10. Monobenzoylbulbocapnin $C_{26}H_{23}NO_5$.

Krystalle dargestellt von J. Gadamer durch Ersetzen des *H* der freien Phenol-*OH*-Gruppe durch die Benzoylgruppe C_6H_5CO (Privatmitteilung).

Fig. 9.



Optisch activ. 0,3930 g in 24,9554 ccm Chloroform gelöst ergaben eine Rechtsdrehung von $+2{,}92^0$. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +92{,}7^0$.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}89437 : 1 : 0{,}63116$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*83° 37′
$m : b = (110) : (010)$	48° 11½′	48 10
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	—	*64 31
$q : b = (011) : (010)$	57 44½	57 40
$n : n = (210) : (2\bar{1}0)$	48 11	48 6
$m : n = (110) : (210)$	17 43	17 40
$n : b = (210) : (010)$	65 54½	65 50

Die kleinen, gelblich- bis grünbräunlichen Krystalle sind in der Mehrzahl tafelig nach {010} ausgebildet. {210} tritt überhaupt selten und dann nur in feinen schmalen Flächen auf. Einige Male wurde Vorherrschen von {110} den Flächen von {010} gegenüber beobachtet. In der Ecke, gebildet von {011} und {210}, konnte eine winzige Fläche, ein Brachydoma, constatiert werden, dessen Kleinheit eine Messung und genaue Bestimmung nicht ermöglichte. {010} zeigt feine Streifung parallel der *c*-Axe, die von einer ziemlich deutlichen Spaltbarkeit nach {100} hervorgerufen wird. Alle Messungen waren durch das Auftreten von Vicinalflächen erschwert. Eine höchst vollkommene Teilbarkeit geht nach {010} und zwar zerbricht der Krystall sehr leicht in zwei gleiche Hälften, ohne daß eine wahre Spaltbarkeit nach {010} hindurchginge.

Ebene der optischen Axen ist {001}. Erste Mittellinie, Axe der größten Elasticität, die *b*-Axe. Mittels zweier Prismen wurden die Brechungsquotienten für rotes, gelbes und günes Licht bestimmt.

Prisma I, gebildet aus den natürlichen Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$, ergab:

I.	α	β
Li	1,2762	1,2818
Na	1,2798	1,2859
Tl	1,2813	1,2885

Prisma II, gebildet von (110) und der Teilungsebene (010), ergab bei senkrechter Incidenz der Strahlen auf (010)

II.	β	γ
Li	1,2800	1,2831
Na	1,2851	1,2894
Tl	1,2865	1,2920

Für β ergeben sich daher die Mittelwerte:

Li	*Na*	*Tl*
1,2809	1,2855	1,2875

In Cedernholzöl mit den Brechungsquotienten

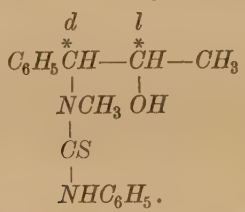
	Li	*Na*	*Tl*
n	1,4969	1,4990	1,5014

wurde an einem nach {010} ausgedehntem Krystalle $2H$ gemessen, so daß sich nach Berechnung der Werte für $2V$, $2E$ und $2H$ folgende Tabelle ergibt:

	α	β	γ	$2V$	$2E$	$2H$	$2H$ gemessen
Li	1,2762	1,2809	1,2831	76°54′	105°23′	64°18′	65°45′
Na	1,2798	1,2855	1,2894	78 34	108 58	65 46	66 20
Tl	1,2813	1,2875	1,2920	80 6	111 52	66 58	66 32

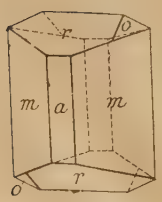
Anm. Da das Durchlassungsvermögen der Krystalle für Rot nur sehr schwach war, so können die Resultate dafür nur als angenähert gelten.

11. Ephedrin-Phenylthioharnstoff



Krystalle dargestellt von J. Gadamer (Mitteilungen aus d. pharm. Inst. der Universität Breslau 1908, Heft X, 296). Durch Alkalisieren mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit rectificiertem Äther wurde aus Ephedrinum hydrochloricum von Merck die freie Base dargestellt. Sodann wurde sie in Alkohol gelöst, mit Phenylsenföl versetzt und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich die vorliegenden Krystalle aus, die unter Zersetzung bei 115° schmolzen.

Fig. 10.



Optisch activ. 0,9678 g zu 24,9554 ccm in absolutem Alkohol gelöst, ergaben $\alpha_D^{20} = -8{,}15^0$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = -105{,}1^0$ berechnet.

Krystallform: Rhombisch hemiëdrisch sphenoidal.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}81703 : 1 : 0{,}42834$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$a : r = (100) : (101)$	—	*62° 20′
$a : m = (100) : (110)$	—	*39 15
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	55° 20′	55 24
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	124 40	124 43
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	101 30	101 28
$o : a = (111) : (100)$	64 17	64 22
$o : m = (111) : (110)$	124 5	124 0
$r : m = (101) : (110)$	68 56	68 59
$r : o = (101) : (111)$	110 46½	110 40

Meist halten sich bei den wasserhellen, glasglänzenden Krystallen, die nach der c-Axe gestreckt sind, die auftretenden Formen bis auf $\{111\}$ das Gleichgewicht, seltener tritt $\{100\}$ gegen $\{110\}$ zurück. Das Sphenoid war immer als rechtes ausgebildet.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{010\}$, weniger deutlich nach $\{001\}$. Härte gering, zwischen 1 und 2.

Ebene der optischen Axen ist $\{001\}$. Erste Mittellinie die a-Axe. Doppelbrechung schwach und positiv. Dispersion äußerst gering, ein Umstand, der die Bestimmung der optischen Axenwinkel und Brechungsquotienten sehr erschwerte.

An einem nach der Querfläche tafeligen Krystalle wurde in Cedernholzöl, mit den auf S. 16 angegebenen Brechungsquotienten der scheinbare Axenwinkel gemessen:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	79° 3′	79° 14′	79° 21′

Die Bestimmung zweier Brechungsquotienten wurde an einem natürlichen Prisma, gebildet von (110) und $(\bar{1}10)$, ausgeführt und zwar nur für *Na*-Licht.

$$\alpha = 1{,}2696 \text{ und } \beta = 1{,}2876.$$

Nach Berechnung des wahren Axenwinkels und des dritten Brechungsquotienten erhält man für *Na*-Licht

α	β	γ	$2V$	$2E$	$2H$
1,2696	1,2876	1,3332	66° 25⅓′	89° 42⅔′	79° 14′

Eindeutige Ätzfiguren konnten nicht beobachtet werden.

12. Pseudoephedrin-Thioharnstoff

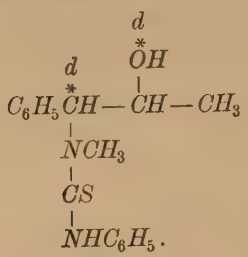
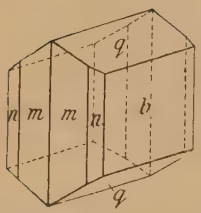


Fig. 11.



Krystalle dargestellt von J. Gadamer, durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Pseudoephedrin Merck (Mitteilungen aus d. pharm. Inst. der Universität Breslau 1908, Heft X, 297). Schmelzpunkt ohne Zersetzung bei 122°.

Optisch activ. 1,0336 g zu 24,9554 ccm in absolutem Alkohol gelöst, drehten um $\alpha_D^{20} = +1{,}89^0$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = +22{,}8^0$ berechnet.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}37134 : 1 : 0{,}62669$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $q\{011\}$.

Winkeltabelle.

		Berechnet:	Gemessen:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*40° 45′
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	—	*64 9
$m : b$	$= (110) : (010)$	69° 37′ 20″	69 42
$q : b$	$= (011) : (010)$	57 55	57 52
$n : b$	$= (120) : (010)$	53 24	53 40
$n : m$	$= (120) : (110)$	15 13	15 0
$n : n$	$= (120) : (1\bar{2}0)$	73 28	73 12

Die nicht unerheblichen Abweichungen zwischen Messung und Rechnung der drei letzten Resultate ergaben sich aus den sehr verzerrten Signalen von {120}.

Die kleinen, farblosen bis leicht bräunlichen Krystalle sind meist in Gruppen zu Rosetten vereinigt. Der Habitus der Individuen wechselt, bald sind sie tafelig nach {010} ausgedehnt, bald säulig nach der c-Axe gestreckt, bei Gleichmaß der Prismenflächen und Zurücktreten des Domas. Leichte Streifung ist auf {010} zu bemerken. Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Härte etwa 2.

Ebene der optischen Axen {001}, erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist b. Der scheinbare optische Axenwinkel in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) und in Luft wurde gefunden:

für	*Li*	*Na*	*Tl*
$2E$	75°40′	76°15′	76°35′
$2E$ berechnet	74 52	75 34	76 18
$2H_a$	47 55	48 15	48 35

13. Patschoulialkohol $C_{15}H_{26}O$.

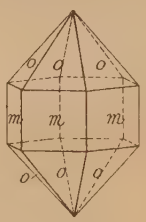
Krystalle dargestellt von F. W. Semmler.

Patschoulialkohol bildet den Hauptbestandteil des Patschouliöles, das durch Wasserdestillation der Blätter der Labiate Pogostemon Patschouli Pellet gewonnen wird (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **2**, 54 und **3**, 232).

Optisch activ und zwar linksdrehend. Nach Montgolfier (Ber. d. d. chem. Ges. 1877, **10**, 234) beträgt die Drehung im geschmolzenen Zustande $[\alpha]_D^{20} = -118^0$, in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -124{,}5^0$.

Dieser Patschoulialkohol ist bereits mehrfach untersucht und beschrieben worden. Man gab ihm zunächst den Namen Patschoulikampfer und erst Wallach (Liebigs Ann. d. Chem. 1892, **274**, 1286) änderte den Namen in Patschoulialkohol mit der Formel $C_{15}H_{25}OH$. Montgolfier constatierte in der erwähnten Abhandlung, daß der Patschoulikampfer in hexagonalen Prismen mit Pyramiden krystallisiert und in fester Form kein Rotationsvermögen zeigt. Des Cloizeaux (Compt. rend. 1870, **70**, 1209) gibt das Axenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}55$ und beobachtete ebenfalls keine Drehung. H. Traube (Neues Jahrb. f. Miner. usw. 1895, **10**. Beil.-Bd., 789; ref. in Zeitschr. f. Kr. **30**, 402) hingegen fand, daß die ihm zur Verfügung stehenden über Centimeter großen, wasserhellen Krystalle, die stets nur die Combination $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ zeigten und deren specielle Symmetrieverhältnisse nicht festgestellt werden konnten, circularpolarisierend seien. Und zwar resultiert für die 1 mm Normalplatte $\alpha_D^{20} = -1{,}325^0$. Die Untersuchung des mir vorliegenden Präparates ergab die folgenden Daten:

Fig. 12.



Krystallform: Hexagonal.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 0{,}56528$.

Beobachtete Formen: $m\{10\bar{1}0\}$, $o\{10\bar{1}1\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	—	*56°52′
$o : m = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}0)$	74° 0′	74 14
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	31 44	31 35

Durch fast gleichmäßige Größenverteilung der leicht gekrümmten Flächen

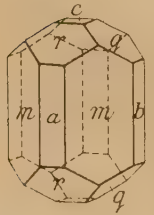
von $\{10\bar{1}1\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ erscheinen die wasserhellen, intensiv moderig riechenden Krystalle als fast kugelige Aggregate. Bei einzelnen Individuen war der Habitus durch das Vorherrschen von zwei gegenüberliegenden Prismenflächen bedingt. Die auftretende Krümmung beeinträchtigte die Beobachtung sehr. Eine Spaltbarkeit war nicht vorhanden. Die Härte ist gering, etwa 1.

Bei ziemlich starker Dispersion ist die mäßige Doppelbrechung negativ. Die von H. Traube beobachtete Drehung der Polarisationsebene konnte nicht constatiert werden. Da sie, wie seine Angaben zeigen, äußerst schwach ist, wurden Platten von beträchtlicher Dicke (bis zu 7 mm) hergestellt. Bei keiner konnte eine Drehung bemerkt werden. Wohl aber tritt im homogenen parallelen Natriumlichte eine Aufhellung des dunklen Gesichtsfeldes ein, die nicht durch Nachdrehen des einen Nicols zum Verschwinden gebracht werden kann, eine Erscheinung, die wohl auf die nicht völlige Reinheit der Substanz zurückzuführen ist.

Beim Ätzen mit angesäuertem Wasser wurden alle Flächen gleichmäßig angegriffen und winzige, kreisrunde Löcher hervorgebracht. Trotzdem möchte ich nicht hieraus auf unbedingte Vollflächigkeit schließen.

Vergleichen wir nun die über den Patschoulialkohol gefundenen Resultate, so findet man in krystallographischer Beziehung vollständige Übereinstimmung. Hingegen stehen sich in dem Punkte der Circularpolarisation die Angaben der einzelnen Autoren diametral gegenüber. Ich kann daher nur annehmen, daß H. Traube einen in der chemischen Structur anderen Patschoulialkohol in den Händen gehabt hat, als er z. B. Des Cloizeaux und mir zur Verfügung stand. Für diese Vermutung, die durch die Untersuchungen begründet ist, spricht auch noch ohne Zweifel, daß nach Semmler in der Tat die chemische Structur des Patschoulialkohols noch unbekannt ist.

Fig. 13.



14. Cedrol (Cedernkampfer) $C_{15}H_{26}O$.

Krystalle dargestellt von F. W. Semmler aus dem durch Wasserdestillation der Juniperus virginiana erhaltenen Cedernholzöle (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **3**, 225). Der Siedepunkt schwankt beträchtlich. Nach Semmler 261°—263°, während Schimmel & Co. sogar 290°—292° angaben (Jahresberichte von Schimmel & Co. 1904, **2**, 19). Schmelzpunkt 83°—87°.

Optisch activ und zwar linksdrehend. Es schwankt die Angabe des Drehungswinkels bei den verschiedenen Autoren: $\alpha_D = -84^0$ bis -61^0.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}98385 : 1 : 0{,}70502$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	—	*89° 4′
$m : r = (110) : (101)$	—	*65 28
$m : q = (110) : (011)$	66°12′	66 10
$m : b = (110) : (010)$	45 28	45 26
$r : a = (101) : (100)$	54 22½	54 25
$q : b = (011) : (010)$	54 49	54 44
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	71 15	71 11
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	70 22	70 26
$r : q = (101) : (011)$	48 29	48 22

Ihrer Ausbildung nach lassen sich die Krystalle in zwei Typen teilen. Typus I zeigt ausgesprochenen rhombischen Habitus, stark an den des Cölestins erinnernd. Bei fast quadratischem Querschnitte und säuliger Streckung nach *c* herrscht {110} in der Verticalzone vor, während sich {101} und {011} fast das Gleichgewicht halten, zu denen {001} als kleine Fläche hinzutritt. Typus II erscheint pseudoasymmetrisch. Die Individuen sind in Richtung der Zonenaxe ($m : r : q : m$) ausgedehnt und durch größere Flächenausbildung von zwei gegenüberliegenden Prismenflächen von mehr tafeliger Tracht. Bei diesem Typus fehlt {010} und {001} stets.

Eine vorzügliche Spaltbarkeit folgt {001}, eine weniger deutliche {110}. Härte etwa 2.

Ebene der optischen Axen ist {010}, erste Mittellinie ist *a*, die Doppelbrechung positiv. An einer nach {100} geschliffenen Platte wurde der scheinbare optische Axenwinkel in Luft und in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) bestimmt.

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	36°51′	37° 4′	37°13′
$2E$	64 23	64 45	65 5
$2E$ berechnet	63 52	64 37	65 14

15. Cypressenkampfer $C_{15}H_{26}O$.

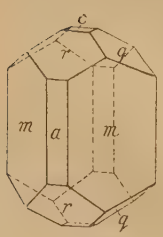
Krystalle dargestellt von F. W. Semmler aus den Hochsieden: den Anteilen (von 135° an bei 5 mm Druck) des Cypressenöles, das aus den Blättern und jungen Zweigen von Cupressus sempervirens destilliert wird (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **3**, 226). Schmelzpunkt glatt bei 86°—87°. Siedepunkt bei 290°—292° (Jahresberichte von Schimmel & Co. 1904, **2**, 19).

Optisch inactiv. »In seinem chemischen Verhalten«, so schreiben Gildemeister und Hoffmann in ihrem Handbuch der ätherischen Öle, S. 346, »gleicht der Cypressenkampfer dem Cedernkampfer, von dem er sich jedoch durch seine optische Inactivität unterscheidet«. Sie sehen ihn

als die »optisch inactive Modification des Cedrols« an. Auch F. W. Semmler glaubt annehmen zu dürfen, daß Cedern- und Cypressenkampfer »chemisch identisch und optisch isomer« seien. Er schreibt: »Der Unterschied vom Cedernkampfer besteht darin, daß dieser rechtsdrehend ist und in ein linksdrehendes Sesquiterpen übergeht, während Cypressenkampfer inactiv erscheint und den gleichen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff liefert«.

Meine Untersuchung ergab, daß zwar Krystallform und optische Eigenschaften von Cypressen- und Cedernkampfer sehr ähnlich, aber keineswegs identisch sind; die Abweichungen fallen entschieden außerhalb der Fehlergrenzen. Die Krystalle des vorliegenden Kampfers gehören ausschließlich dem Typus I des Cedrols an, unterscheiden sich aber von diesem durch das äußerst seltene Auftreten von {001} bei gänzlichem Fehlen von {010}. An einigen Individuen konnte ein Übergang des Typus I in II constatiert werden, wobei ein rechteckig-tafeliger Habitus an Stelle des quadratisch-säuligen tritt, jedoch die Streckung nach c beibehalten bleibt. Die nahe, nur um einige Minuten abweichende Übereinstimmung der von den Flächen $(110):(1\bar{1}0)$ und $(110):(101)$ gebildeten Winkel erscheint zunächst so groß, daß man Identität der beiden Kampferarten anzunehmen geneigt sein könnte. Hingegen zeigen die Winkel, die die Neigung der Domenflächen q geben, einen Unterschied von fast einem Grad. Konnte man schon aus den guten Signalen, die die Flächen gaben, schließen, daß diese Abweichungen nicht als Beobachtungsfehler anzusehen sind, so wird dies ganz eindeutig dadurch bewiesen, daß die aus den Fundamentalwinkeln berechneten Werte mit den beobachteten fast genau übereinstimmen. Auf Grund gerade dieser Tatsache halte ich entgegen der angeführten Ansicht von Gildemeister und Hoffmann, sowie der Semmlers den Cedern- und Cypressenkampfer für nicht identisch.

Fig. 14.



Übereinstimmend bei den beiden Kampferarten sind wiederum die Cohäsions- und optischen Elasticitätsverhältnisse. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, weniger nach {110}. Ebene der optischen Axen {010}, erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist a.

Nachfolgende Daten geben kurz die genauen Ergebnisse, verglichen mit den beim Cedrol erhaltenen.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a:b:c = 0{,}98844:1:0{,}71772$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$.

Winkeltabelle.

	Cypressenkampfer.		Cedernkampfer.	
	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*89° 20′	—	*89° 4′
$m:r = (110):(101)$	—	*65 18	—	*65 28

	Cypressenkampfer. Berechnet:	Gemessen:	Cedernkampfer. Berechnet:	Gemessen:
$m : q = (110) : (011)$	65°48′	65°54′	66°12′	66°10′
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	71 58	71 52	71 15	71 11
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	71 20	71 25	70 22	70 26

Die Apertur der Axen wurde an einer parallel {100} geschliffenen Platte in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) und in Luft bestimmt und als merklich kleiner wie die des Cedrols gefunden:

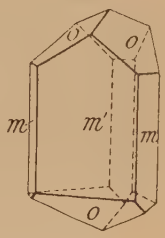
	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	35°20′	35°50′	36° 0′
$2E$	60 50	61 30	62 5
$2E$ berechnet	59 58	61 21	61 57

16. Guajol (Champacol) $C_{15}H_{26}O$.

Krystalle dargestellt von F. W. Semmler durch Destillation mit Wasserdampf aus Guajak- und Champacaholz (Semmler, Handb. der ätherischen Öle **3**, 237). Schmelzpunkt 91°, Siedepunkt 288°.

Optisch activ. Nach J. Gadamer und T. Amenomiya (Arch. d. Pharm. 1903, **241**, 42) ist $\alpha_D^{20} = -5{,}96°$, woraus sich $[\alpha]_D^{20} = -29{,}8°$ berechnet.

Fig. 15.



Kurze Notizen über dieses Präparat finden sich unter der Bezeichnung Champacol von F. E. Tuttle (Zeitschr. f. Kr. 1897, **27**, 528).

Krystallform: Trigonal pyramidal.

Axenverhältnis: $a : c = 1 : 0{,}54959$.

[Nach Tuttle: $a : c = 1 : 0{,}5492$.]

Beobachtete Formen: $o\{10\bar{1}1\}$, $m\{10\bar{1}0\}$, $m'\{1\bar{1}00\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : m = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	—	*57°36′
$o : o = (10\bar{1}1) : (1\bar{1}01)$	55°18′	55 17
$o : m' = (10\bar{1}1) : (1\bar{1}00)$	74 27	74 25

Die prächtigen bis zu 4 cm großen Krystalle sind nach c gestreckt und erhalten durch das vorherrschende negative trigonale Prisma ein meist dreikantiges Aussehen. Ausbildung von $\{10\bar{1}1\}$ an beiden Enden selten, häufig hingegen Aneinanderlagerung nach einer Rhomboëderfläche. Vollkommene Spaltbarkeit nach beiden Prismen, weniger deutlich nach $\{10\bar{1}1\}$. Härte etwa 4.

Doppelbrechung äußerst schwach und positiv.

Beim Ätzen mit 5% Salzsäure wurden die Flächen des herrschenden negativen Prismas angegriffen und matt, während die des correlaten

glänzend blieben. Hieraus resultiert die Hemimorphie, die Tuttle aus der auftretenden starken Pyroëlektricität folgert.

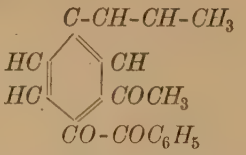
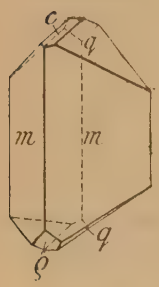
17. Benzoyleugenol $C_{17}H_{16}O_3 =$ 

Fig. 16.



Krystalle dargestellt von F. W. Semmler durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Eugenol, bis die Entwickelung von Salzsäure aufhört (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **4**, 115). Tiemann und Kraatz erhielten aus alkoholischer Lösung beim langsamen Verdunsten große, glasglänzende, durchsichtige Krystalle (Ber. d. d. chem. Ges. **1882**, **15**, 2067).

Krystallform: Monoklin.

Axenverhältnis:

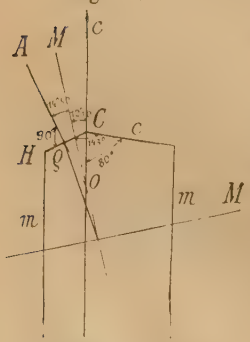
$a : b : c = 1{,}5829 : 1 : 1{,}0713; \quad \beta = 80^0\,23'\,30''.$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Winkeltabelle.

		Berechnet:	Gemessen:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*114° 42′
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	*84 50
$m : q$	$= (110) : (011)$	56° 40′	56 38
$m' : q$	$= (\bar{1}10) : (011)$	47 38	47 39
$c : q$	$= (001) : (011)$	—	*46 34
$q : q$	$= (011) : (01\bar{1})$	86 52	86 50
$q : \varrho$	$= (011) : (\bar{1}01)$	65 39½	66 0 appr.
$c : \varrho$	$= (001) : (\bar{1}01)$	36 58	—
$m : \varrho$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	47 28½	—

Fig. 17.

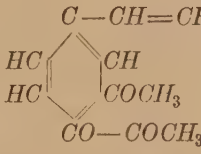


Die wasserhellen Krystalle sind säulig nach c gestreckt. $\{001\}$ tritt gegen $\{011\}$ stets zurück, fehlt mitunter überhaupt. An nur drei Individuen konnte ich $\{\bar{1}01\}$ als matte, leicht gekrümmte Fläche beobachten, die eine genaue Messung nicht ermöglichte. Alle übrigen Flächen gaben vorzügliche Reflexe. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$, weniger deutlich nach $\{110\}$. Die Härte ändert sich auffallend stark in der Verticalzone, sie ist senkrecht zur Symmetrieebene etwa 4, parallel zu ihr größer.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Im Stauroskop wurde die Neigung der Auslöschungsrichtung gegen die Verticale bestimmt. Sie beträgt im Winkel β

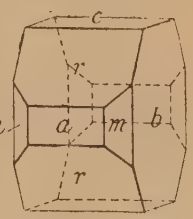
für *Na*-Licht 12° 10′. Durch $r\{\bar{1}01\}$ tritt in Öl bei demselben Lichte eine der optischen Axen aus. Da der Austritt fast genau senkrecht zu dieser Fläche erfolgt, so läßt sich die scheinbare Apertur abgeschätzt berechnen. Aus der Neigung von $\{001\}$ zu $\{\bar{1}01\}$ ergibt sich $C = 143°$, es resultiert also $HCO = 63°$, demnach $AOM = H_a = 14° 50'$, d. h. $2H_a = 29° 40'$ für *Na*-Licht. In Luft ist der Austritt noch ganz am Rande des Gesichtsfeldes zu bemerken.

18. Acet-Isoeugenol $C_{12}H_{14}O_3 =$



Die Krystalle sind von F. W. Semmler hergestellt worden durch Erhitzen von Isoeugenol mit Essigsäureanhydrid (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **4**, 135). Tiemann und Kraatz (Ber. d. d. chem. Ges. 1891, **24** (3), 2873) geben den Siedepunkt zu 283°—293° an, wobei keine Zersetzung eintritt. Sie erhielten aus einer Benzollösung von Acet-Isoeugenol mit Ligroïn gefällt glänzende weiße Nadeln, die bei 79°—80° schmolzen und durch Erhitzen mit stark verdünnter Alkalilauge in Isoeugenol zurückverwandelt werden.

Fig. 18.



Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}68815 : 1 : 0{,}97672$.

Bobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	—	*110° 56′
$b : m = (010) : (110)$	34° 32′	34 32
$r : r = (101) : (10\bar{1})$	—	*70 20
$a : r = (100) : (101)$	35 10	35 8
$r : m = (101) : (110)$	62 23½	62 16

Die wasserhellen Krystalle scheiden sich ihrer Ausbildung nach in zwei Typen. Typus 1 erscheint asymmetrisch. Es sind kleine, scharfeckige Gebilde mit fast gleichmäßiger Ausdehnung nach den drei Axen. Keine der Formen herrscht hier vor. Nicht immer treten $\{001\}$ und $\{100\}$ zusammen auf, häufig fehlt eine von beiden. Die stets glänzenden Flächen aller Formen gaben gute Signale im Gegensatze zu denen des folgenden Typus. Dieser hat ausgesprochen hemimorphen Habitus, der dadurch bedingt wird, daß die nach der *b*-Axe gestreckten Krystalle stets nur an einem Ende dieser Axe ausgebildet sind. Die vorherrschenden Domenflächen sind stark gewölbt und bilden am anderen Ende der Makrodiagonalen mit den

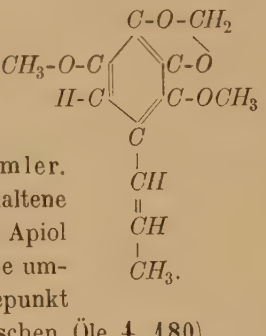
Flächen der Verticalzone eine breite, rundliche Spitze, die eine Trennung der einzelnen Formen nicht möglich machte. Nie konnte in diesem Typus {001} und {100} beobachtet werden. Meist lagern sich die Individuen mit dieser Spitze aneinander, Rosetten oder wirre, formlose Conglomerate bildend. Spaltbarkeit bei beiden Typen nach {010}, Härte etwa 5.

Ebene der optischen Axen ist {010}, erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, ist *c*.

Doppelbrechung ziemlich stark. An einer parallel zu {001} geschliffenen Platte wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) die Apertur bestimmt:

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	82° 20′	82° 45′	83° 25′

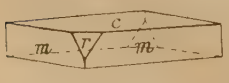
19. Iso-Apiol oder Isapiol $C_{12}H_{14}O_4 =$



Krystalle dargestellt von F. W. Semmler. Kocht man das aus Petersiliensamen erhaltene Apiol mit alkoholischem Kali, so wird die im Apiol enthaltene Allylgruppe in die Propenylgruppe umgelagert. Schmelzpunkt bei 55°—56°, Siedepunkt bei 304° (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **4**, 180).

Den Namen Isapiol gaben dem Präparat Gildemeister und Hoffmann (ihr Handbuch der ätherischen Öle, S. 715). Krystallographisch bearbeitete es Negri (Rivista d. Min. e Crist. ital. di Panebianco 1890, **7**, 1; ref. Zeitschr. f. Kr. 1892, **20**, 627), der das Material von Ciamician und Silber (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, **21**, 1621) erhielt und ferner Fock (Zeitschr. f. Kr. 1890, **17**, 30), der es von Ginsberg (Ber. d. d. chem. Ges. 1888, **21**, 1192) erhielt. Letzterer zeigte, daß Iso-Apiol mit Apiol isomer ist. Ich wählte die Aufstellung von Fock, konnte das von ihm beobachtete primäre Klinodoma jedoch nicht constatieren. Negri hat die von uns zur *a*-Axe gewählte Richtung als *c*-Axe genommen. Auch er beobachtete nach seiner Aufstellung als häufigste Combination {100}, {101}, {011}, {110}, zu denen noch sehr selten {102} und {$\bar{1}$11} hinzutrat. »Dank der Kleinheit und Zerbrechlichkeit ist«, wie er schreibt, »eine genauere optische Untersuchung unmöglich.«

Fig. 19.



Krystallform: Monoklin.

Axenverhältnis:

Blaß:	$a:b:c = 0{,}876502 : 1 : 1{,}7878$;	$\beta = 89°10'$
Fock:	$a:b:c = 0{,}8761 : 1 : 1{,}8029$;	$\beta = 89\ 5\frac{1}{2}$
Negri:	$a:b:c = 1{,}7852305 : 1 : 0{,}8749332$;	$\beta = 89\ 13\ 3''$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$.

Winkeltabelle.

		Berechnet:	Gemessen:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	—	*82°32′
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	*89 22
$r : c$	$= (101) : (001)$	—	*63 15
$r : m$	$= (101) : (110)$	47°24′	47 20

Die nach {001} dünntafeligen, trüben bis milchiggelben, perlmutterartig schillernden Krystalle zeigten nur selten gute Ausbildung der Randflächen. Das negative Hemidoma wurde nur an zwei Individuen als glänzende Fläche beobachtet. Vollkommene Spaltbarkeit, die Negri nicht beobachten konnte, geht nach {001}, eine weniger kenntliche nach {110}. Härte etwa 1.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Bei den tafeligen Krystallen tritt eine der optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes durch das Hemidoma aus.

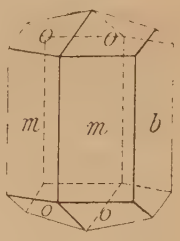
20. Menthylbenzoat $C_6H_5COOC_{10}H_{19}$.

Krystalle dargestellt von F. W. Semmler durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Menthol und Benzoësäureanhydrid (Semmler, Handbuch der ätherischen Öle **3**, 48). Schmelzpunkt bei 54,5°.

Optisch activ und zwar linksdrehend.

$$[\alpha]_D^{20} = -90{,}72°.$$

Fig. 20.



Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}76134 : 1 : 0{,}24476$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$.

Winkeltabelle.

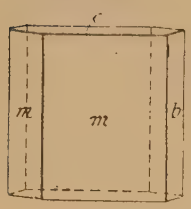
		Berechnet:	Gemessen:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	74°34′	74°36′
$o : o$	$= (111) : (1\bar{1}1)$	—	*26 14
$m : b$	$= (110) : (010)$	—	*52 43
$o : o$	$= (111) : (\bar{1}11)$	58 57	59 5
$m : o$	$= (110) : (111)$	68 0	67 50
$b : o$	$= (010) : (111)$	76 53	—

Bei den wasserhellen, glänzenden nach c nadelförmig gestreckten Krystallen halten sich in der Verticalzone {110} und {010} das Gleichgewicht und sind gut ausgebildet, während {111} nur selten deutlich entwickelt ist, sondern meist durch starke Krümmung eine rundliche Kuppe bildet. Höchst vollkommene Spaltbarkeit geht nach {001}, weniger deutlich eine solche nach {010}.

Ebene der optischen Axen ist {100}, erste Mittellinie die Makrodiagonale. Doppelbrechung ist schwach und positiv. An einer natürlichen Krystallplatte wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) und in Luft die Apertur bestimmt.

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	39°14′	39° 0′	38°55′
$2E$	66 5	65 50	65 40
$2E$ berechnet	66 20	66 4	66 2

Fig. 21.



21. Guajol-Glycerin $C_{15}H_{26}O(OH_2)$.

Dargestellt von F. W. Semmler. Die weiße, pulverartige Substanz löst sich ziemlich schwer in Aethylalkohol, aus dem sie sich in den vorliegenden Krystallen ausscheidet.

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b = 0{,}23916 : 1$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$m : b = (110) : (010)$	—	*76°33′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	26°54′	26 50

Bei den feinen dünnen biegsamen Krystallen, die wasserhell und seidenglänzend sind, tritt bei Streckung nach c die Längsfläche gegen {110} zurück. Die Basis tritt stets allein auf. Spaltbarkeit geht nach {110}.

Ebene der optischen Axen ist {001}, erste Mittellinie, Axe der größten Elasticität, ist b. An einem Krystalle wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) die Apertur bestimmt.

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$	60°40′	61°10′	61°25′

22. α'-Methyl-α-Aethylolpiperidin

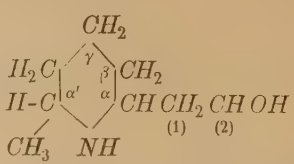
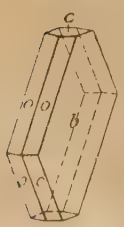


Fig. 22.



Krystalle dargestellt von H. Remmler. Man erhält durch Condensation aus $\alpha\alpha'$-Lutidin und 1 Mol. Formaldehyd zunächst α'-Methyl-α-Aethylolpyridin, das nach Ladenburg reduciert den obigen Körper ergibt (Privatmitteilung).

Krystallform: Rhombisch.

Axenverhältnis: $a : b : c = 0{,}6777 : 1 : 0{,}61179$.

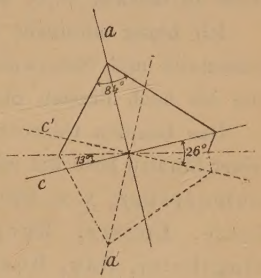
Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$. Zwillinge nach {501}.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Gemessen:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*48°50′
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	—	*75 1
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	75°2′	75 13

Die wasserhellen bis dunkelgelben Krystalle sind stets tafelig nach {010} ausgedehnt. {111} tritt nur äußerst selten gut entwickelt in schmalen glänzenden Flächen auf, {001} bildet kleine, meist matte Flächen. Die Mehrzahl der Individuen sind Zwillinge. Auf der gemeinsamen Längsfläche kann man die Verwachsungsebene als scharfe, gerade Linie deutlich erkennen. Sie erscheint durch eine Streifung parallel den Pyramidenpolkanten gefiedert. Auf krystallographischem Wege konnte das Gesetz der Zwillingsbildung nicht ermittelt werden, da sich die Begrenzungsflächen für die Bestimmung mittels des Reflexionsgoniometers als unbrauchbar erwiesen. Es gelang aber das Gesetz durch die optische Untersuchung festzustellen.

Fig. 23.



Zwei von den Auslöschungsrichtungen auf beiden Krystallen bilden einen Winkel von 26°. Mit Hilfe des Mikroskops, das eine Messung der Neigung der zu graden Linien verkürzten Pyramidenpolkanten gegen einander gestattete (die Messung ergab 83°, die Berechnung 84°), ließ sich bestimmen, daß die verwendeten Auslöschungsrichtungen die krystallographischen c-Axen repräsentieren. Der beobachtete Winkel von 26° wird von der Verwachsungsebene genau halbiert. Hieraus resultiert, daß diese Ebene einem Makrodoma von fünffacher Höhe angehört. Die Rückrechnung lieferte die Neigung, die die beiden c-Axen miteinander bilden, zu 27°. Spaltbarkeit vollkommen nach {001}, weniger deutlich nach {010}; Härte etwa 4.

Ebene der optischen Axen ist {001}; erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, b. Dispersion ziemlich erheblich. An einer natürlichen Platte wurde in Cedernholzöl (Brechungsquotienten siehe S. 16) die optische Apertur bestimmt für

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_a$ zu	91°50′	90°10′	89°10′

Lebenslauf.

Am 5. Januar 1885 wurde ich, Wilhelm Kurt Blaß, als Sohn des Directors Gottlieb Blaß und seiner Ehefrau Marie, geb. Grabe, evangelischer Confession, zu Freiburg i./Schl. geboren.

Nachdem ich den ersten Unterricht in der Volksschule daselbst genossen, trat ich Ostern 1895 in die Sexta der dortigen Realschule ein, die ich mit dem Einjährigfreiwilligenzeugnis verließ und bestand Ostern 1905 an der Ober-Realschule zu Gleiwitz O./S. das Abiturientenexamen.

Ich bezog nunmehr die Universität Jena, wo ich mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften widmete. Im Sommersemester 1907 siedelte ich nach Breslau über.

Das Examen rigorosum bestand ich am 10. November 1909. Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Baumgartner, v. d. Borne, Eucken, Franz, Frech, Gutzmer, Haußner, Hintze, Kneser, Knopf, Ladenburg, Liebmann, Linck, Lummer, Pringsheim, Rau, Rosanes, Sachs, Schäfer, Stern, Sturm, Thomae, Volz, Winckelmann.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich meinen aufrichtigsten Dank.

Besonders ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. C. Hintze, für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.